

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-263002

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 F 7/08

識別記号

3 3 4

F I

A 6 1 F 7/08

3 3 4 H

3 3 4 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-95081

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 395023565

株式会社元知研究所

栃木県栃木市祝町12-6

(72) 発明者 臼井 昭男

栃木県栃木市祝町12-6

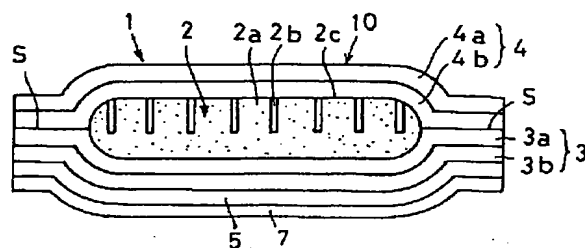
(74) 代理人 弁理士 澤 喜代治

(54) 【発明の名称】 発熱体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】空間が断熱層としての機能を発現し、外気温の影響が少なく発熱が安定し、発熱組成物層に溝や凹部が形成され、薄い部分が形成され、柔軟性で、長時間にわたって発熱反応が持続する、高品質の発熱体を提供する。

【解決手段】クリーム状の発熱組成物2がシート状包材内に積層封入され、包材の基材3上に転写されたクリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に凹凸が形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層封入されてなる発熱体において、包材の基材上に転写されたクリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に凹凸が形成されていることを特徴とする発熱体。

【請求項2】 クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸が、連続又は不連続のパターンからなる溝、穴又はこれらの組み合わせからなる請求項1に記載の発熱体。

【請求項3】 クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸が、当該発熱組成物層の層厚の1/5～4/5の深さで形成されている請求項1又2の何れかの1項に記載の発熱体。

【請求項4】 クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸がエンボスパターンロールにて形成され、しかもその凹凸のエンボス角が90度～120度の範囲内である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クリーム状の発熱組成物を用いた発熱体の改良に関し、特に、発熱反応に伴い、発熱組成物の表層部から除々に空気の供給通路が形成されて内部の発熱物質と空気との接触を至極良好にし、長時間にわたって発熱反応が持続する発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者は、平成8年6月17日付け出願の特願平8-177404号（平成7年7月8日付け出願の特願平7-196035号の国内優先）の明細書において、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物を用いた発熱体を提供した。

【0003】この発熱体は、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物を用いているから、以下に述べる利点を有する。

【0004】即ち、従来の粉末状の発熱組成物を用いるものとの比較において、発熱組成物の形状が安定しており、しかも緻密で、空気との接触面積が小さいために、発熱組成物の発熱反応を抑制して、製造時における発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固を防止して歩留りや取扱性を向上させることができる。又、粉塵の発生がなく、混合装置を気密性にする必要がなくなり、このために製造装置のメンテナンスが容易である上、製造装置の稼働時間ないし作業者の就業時間に対する制約をなくしたり、粉塵の発生がなくなる等、作業環境の改善を図ることができる。

【0005】又、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物を、基材や被覆材、或いはこれらの上に形成された吸水層上に転写、積層することによって、当該発熱組成物

を袋材に均等に分布、固定させることができる結果、発熱組成物の移動、片寄りが防止され、加えて、発熱組成物中の余剰水分や遊離水分或いは含水ゲル中の水分を基材及び／又は被覆材に吸収させて空気との接触を容易にしたり、発熱体の薄型化によって発熱組成物の余剰な発熱反応を極力避け、安全に使用できるのである。

【0006】更に、本発明においては、吸水性を持った包材（素材自体が吸水性を有するものの他、合成樹脂製の包材のように素材自体は水分を吸収しないが形成された微細孔や繊維間の隙間に水分が吸着されるものも含む。）、又は、吸水剤の粘性水溶液を包材に、含浸、吹き付け、練り込み、印刷又はコーティング等の塗工などによって積層、乾燥したり、吸水剤を圧着や練り込み等によって含有、担持させた、つまり包材に吸水性を付与したものが用いられる。そして、包材の基材上にクリーム状の発熱組成物をスクリーン印刷やコーティング等で転写、積層すれば粉体の転写工程がなくなり、将来の医療用具や医薬品製造におけるGMP基準を満たす工場管理を容易に実現させることができるのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物においては上述の優れた利点を有する反面、吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の種類や配合量、更には、水分量によって、発熱組成物が緻密になって発熱反応に伴う発熱組成物内部への空気の供給が不足し、反応効率が低下する場合がある。

【0008】即ち、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物、例えばクリーム状の発熱組成物においても、発熱組成物層の内部における発熱物質表面への空気（酸素）の供給が重要な問題となる。初期反応においては、発熱組成物層の表層部での反応なので空気（酸素）の供給に問題はないが、一定以上の反応を持続させるためには、一定以上の発熱組成物層の厚みが必要であり、更に、発熱組成物層の内部における発熱物質の表面へ一定量の空気を継続的に供給することが必要になる。

【0009】クリーム状の発熱組成物は、鉄粉や活性炭などの粉体（固形）成分以外は大部分が水であり、発熱反応に伴って含水ゲルや増粘剤中の水分が消費され、粉体以外の体積が収縮し、粉体粒子間、例えば発熱物質粒子間に間隔が生じ、空気の供給が増加する。

【0010】一方、発熱物質、例えば鉄粉も酸化されることにより水酸化鉄となり膨張するが更に水分を喪失し微粉化して発熱物質粒子間の間隔に充填され、緻密になったり、又、一部は塩化物になって水に溶解し、発熱組成物の体積が縮小するために十分な空気の供給通路が形成できなくなる結果、反応の継続性が不十分となって反応効率が低くなる場合があった。

【0011】安定した発熱反応を長時間にわたって持続させるためには、発熱反応に伴って、発熱組成物の表層部から空気の供給経路が逐次拡大、形成されて層内部の

発熱物質と空気との接触を良好にする必要があり、この点において、問題が生じる場合があった。

【0012】また、水分量が余剰になると、空気と発熱組成物との接触が悪化して、温度上昇が鈍化すると共に、発熱温度が低くなって、所要の発熱効果が得られない場合がある。

【0013】本発明は、前記技術的課題を解決するために提案されたものであって、クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層封入されてなる発熱体において、包材の基材上に転写したクリーム状の発熱組成物の表層部における全面又は一部に凹凸を形成して空気と発熱組成物との接触面積を増加させることにより、発熱組成物の内部への空気供給が極めて良好になる結果、発熱反応が速やかに行われて発熱の開始が早くなったり、発熱組成物層の内部にも空気が供給されるので発熱反応効率が向上したり、発熱組成物と被覆材との間に空間が形成されるので、その空間に水分が入り込んで当該水分の浸み出しを防止し得る上、空間が断熱層としての機能を発現し、外気温の影響が少なく発熱が安定するのであり、発熱組成物層に溝や凹部が形成され、薄い部分が形成されるので、柔軟で、長時間にわたって発熱反応が持続する、高品質の発熱体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく、従来の粉末状発熱組成物と比較して、空気中での発熱組成物の安定性を向上させ、その結果、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固を防止して歩留りや取扱性を向上させたり、混合装置を気密性にする必要がなく、製造装置のメンテナンスが容易で、しかも製造装置の稼働時間ないし作業者の就業時間に対する制約を無くする一方、発熱体として使用するときには、空気と発熱組成物との接触が良好で、温度上昇が速やかに生じると共に、所要の発熱範囲の発熱温度が得られて、所要の発熱効果が得られる新規な発熱組成物について鋭意検討を重ねてきた。

【0015】その結果、発熱体を形成するにあたり、用いられる発熱組成物を、全体としてクリーム（粘稠）状に形成して空気との接触を極力抑制し、空気中での発熱組成物の安定化を図る一方、発熱組成物に凹凸を形成することによって、発熱組成物層の表面積を増大させるとともに、発熱組成物層内部への空気の供給が円滑に行われるようにし、これによって、発熱反応が速やかに、且つ持続的に行われるようにする必要があるとの知見を得た。

【0016】本発明に係る発熱体は、前記知見に基づき完成されたものであって、クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層封入されてなる発熱体において、包材の基材上に転写されたクリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に凹凸が形成されてなることを特徴とする。

【0017】以下本発明を詳細に説明する。

〔発熱体の用途〕本発明に係る発熱体は、下着などに貼着して体を暖めたり、足裏を暖めたり、ポケットに入れて使用したり、就寝の際、敷き布団上に置いて行火として使用する等、体を暖めて使用するものが挙げられる。

【0018】〔クリーム状の発熱組成物の説明〕本発明に係る発熱体においては、従来のように水分を含み、且つ粉末状ないしフレーク状の発熱組成物を用いるのではなく、クリーム状の発熱組成物を用いる点の一つの特徴を有するが、このクリーム状の発熱組成物としては、空気中の酸素と反応して発熱する組成物からなり、且つ外力を加えると流動する性質を有するものであれば特に限定されるものではない。

【0019】即ち、本発明に係る発熱体においては、従来のように水分を含み、且つ粉末状ないしフレーク状のものではなく、クリーム状に粘稠化されおり、その成分として、発熱反応に必須である発熱物質の他に、水や吸水性ポリマー及び／又は増粘剤と、発熱を促進するためのカーボンや活性炭などの炭素成分及び金属粉の表面の酸化皮膜を破壊し、発熱反応を連続的に発生させる金属の塩化物を必須成分とし、全体としてクリーム状に形成された発熱組成物が用いられる点に特徴を有する。

【0020】このクリーム状の発熱組成物の配合割合としては、用いられる吸水性ポリマーや増粘剤の種類、発熱物質更に炭素成分の種類、金属の塩化物の種類等によっても異なるが、一般に、発熱物質100重量部に対し、吸水性ポリマー0.05～7.5重量部及び／又は増粘剤0.05～7.5重量部、炭素成分1～15重量部及び金属の塩化物1～10重量部とを必須成分とし、且つ水が配合されて、全体としてクリーム状に形成されてなる。

【0021】本発明で用いられる発熱物質としては、有機物を用いることも可能であるが、反応に伴って異臭が発生しない鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉又はマグネシウム粉或いはこれらの2種以上の金属からなる合金の粉末、更に、これらのうちの2種以上を混合した混合金属粉などが用いられるが、特に、これらの金属粉の中では、安全性、取扱性、コスト、保存性及び安定性などの観点から鉄粉を用いることが最も望ましい。

【0022】前記吸水性ポリマーとしては、主として、水や金属の塩化物水溶液を円滑、且つ大量に吸収する高分子材料が挙げられるのであり、具体的には、例えば特公昭49-43395号公報に開示されている澱粉-ポリアクリロニトリル共重合体、特公昭51-39672号公報に開示されている架橋ポリアルキレンオキシド、特公昭53-13495号公報に開示されているビニルエステル-エチレン系不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、N-ビニルアセトアミド架橋体（吸水剤）（昭和電工株式会社製 商品名NA-010）、イソブチレン-無水マレイン酸系のゲル等から選ばれた1種又は2種以

上の混合物が挙げられるのであり、更に、これらを界面活性剤で処理したり、これらに界面活性剤を組み合わせることで親水性を向上しても良いのである。これらの吸水性ポリマーの中には水や金属の塩化物水溶液を吸収して増粘性を発現するものがあるが、主として、水や金属の塩化物水溶液を円滑、且つ大量に吸収する機能を有するものである。

【0023】この吸水性ポリマーとしては、市販のものをを用いればよく、例えば株式会社クラレ社製の商品名であるK1ゲル201-K、201K-F2、三洋化成工業株式会社製のサンフレッシュST-500MPSなどがその例として挙げられる。

【0024】これら市販の吸水製ポリマーの中では、特に、株式会社クラレ社製のイソブチレン-無水マレイン酸共重合体であるK1ゲル201-K、K1ゲル201-F2などが、ゲル強度が高く、しかも耐熱性や対候性更に金属の塩化物水溶液の吸収性に優れ、安定しているので特に好ましい。

【0025】前記増粘剤としては、主として、水や金属の塩化物水溶液を吸収し、粘度を増大させるか、チキソトロピー性を付与する物質が挙げられるのであり、ポリアクリル酸ソーダ等のポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、アラビアガム、アルギン酸ソーダ等のアルギン酸塩、デキストリン、 α 化澱粉又は加工用澱粉などの澱粉系吸水剤、ペクチン又はカラギーナンなどの多糖類系増粘剤、CMC、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース又はヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体系増粘剤、水溶性セルロースエーテル又はポリ-N-ビニルアセトアミド等から選ばれた1種又は2種以上の混合物が挙げられるのであり、更に、これらを界面活性剤で処理したり、これらに界面活性剤を組み合わせることで親水性を向上しても良いのである。

【0026】前記CMCとしては、第一工業製薬株式会社製の商品名であるセロゲンEPが挙げられるのであり、又、前記水溶性セルロースエーテルとしては、メチルセルロース（信越化学工業株式会社製、商品名：メトロースSM4000など）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業株式会社製、商品名：60SH-4000、90SH-4000など）が挙げられる。

【0027】前記炭素成分としてはカーボンブラック、黒鉛又は活性炭などがその例として挙げられるのであり、又、前記金属の塩化物としては塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属の塩化物、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土金属の塩化物などをその例として挙げる事ができる。

【0028】又、本発明で用いられるクリーム状の発熱組成物においては、前述のように、発熱物質と水や吸水

性ポリマー及び／又は増粘剤と、炭素成分及び金属の塩化物からなるものでも優れた発熱特性が得られるが、更に転写性、保存時の安定性、発熱特性の一層の向上を図るために、所望により、pH調整剤、分散性を高める界面活性剤又は消泡剤から選ばれた少なくとも1種が配合され、全体としてクリーム状に形成されたものも有益である。

【0029】このクリーム状の発熱組成物の配合割合としては、用いられる吸水性ポリマーや増粘剤の種類、発熱物質更に炭素成分の種類、金属の塩化物の種類等によっても異なるが、一般に、発熱物質100重量部に対し、吸水性ポリマー0.05~7.5重量部及び／又は増粘剤0.05~7.5重量部、炭素成分1~15重量部及び金属の塩化物1~10重量部、又、この発熱組成物には、更に発熱物質100重量部に対し、pH調整剤0.05~5重量部、分散性を高める界面活性剤0.05~5重量部又は消泡剤0.05~5重量部から選ばれた少なくとも1種が配合されてなり、しかも水が配合されて、全体としてクリーム状に形成されてなる。

【0030】前記pH調整剤や界面活性剤更に消泡剤としては、ポリリン酸ナトリウム等や通常のpH調整剤の他、この分野で用いられるものが用いられる。

【0031】更に、本発明で用いられるクリーム状の発熱組成物においては、前述の成分から成るものが挙げられるが、前述のクリーム状の発熱組成物に、更に、ベントナイトや骨材粒子を配合させて長時間に亘って一層優れた発熱特性を発現させても良いのである。

【0032】前記骨材粒子としては活性白土、バーライト、シリカーアルミナ粉、シリカ-マグネシア粉、か焼マグネシア、カオリン、軽石、ゼオライト、マグネシア粉、沈澱アルミナゲル、活性アルミナ、炭酸カルシウム、シリカゲル、クリストバライト、パーミキュライト、シリカ系多孔質物質、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩、ケイ石、ケイソウ土、アルミナ、マイカ粉、クレー、タルク等の苦土ケイ酸質、シリカ粉、活性炭、木炭、有機質及び／又は無機質の短繊維、木粉又はバルブ粉から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0033】本発明においては、クリーム状の発熱組成物にベントナイトや骨材粒子を配合するにあたり、このベントナイトや骨材粒子の配合割合は、用いられるベントナイトや骨材粒子の種類や密度によって異なるが、一般に、ベントナイトや骨材粒子の配合割合は、クリーム状の発熱組成物全体の0.5~20重量%の範囲とするのが望ましい。

【0034】ベントナイトや骨材粒子の配合割合が、0.5重量%未満と少なすぎると、その配合の効果が乏しく、配合する意味がなく、一方、20重量%を超えると、発熱物質の絶対量が不足し、所要の発熱温度や発熱時間の確保が困難になる虞れがあるので、いずれの場合も好ましくなく、従って、これらの観点により、ベント

ナイトや骨材粒子の配合割合が、特に1~15重量%の範囲、更に好ましくは2.5~12.5重量%の範囲とするのが望ましい。

【0035】〔クリーム状の発熱組成物の製造方法〕本発明で用いられるクリーム状の発熱組成物を製造するにあたり、まず、発熱組成物の固形成分のみを均一に混合した後、金属の塩化物の水溶液ないし分散液或いは水を配合してクリーム状に形成したり、又はこの方法に代えて、前記発熱組成物の全成分を混合装置に投入し、これらの全成分を均一に混合してクリーム状に形成しても良いのである。

【0036】これらの成分の混合装置は、ニーダーやミキサー等の混練装置が発熱組成物をクリーム状に形成し易く、しかも発熱物質の表面を遊離水や含水ゲルが覆い易いので望ましい。

【0037】〔クリーム状の発熱組成物の特徴〕本発明で用いられる発熱組成物は、クリーム状に粘稠化されているから、印刷やコーティングなどによる転写、積層が至極容易で、且つ薄形の発熱体を製造できるのであり、しかも遊離水分や含水ゲルが空気と発熱物質の遮断層（バリアー層）となるので、空気の供給量が減少して発熱反応を実質的に停止する結果、一層空気中で安定し、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固が一層防止されるので望ましい。

【0038】即ち、従来の粉末状発熱組成物においては、多孔質で、空気との接触面積が広く、発熱組成物や発熱体の製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固等の種々の重大な弊害が発生するが、発熱組成物をクリーム状に粘稠化させると、このような弊害が一挙に解消されるうえ、例えば厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、吹き付けなどの公知の印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーター、ローラー、アブリケーター等により塗工やコーティングによって、至極容易に転写、積層できる上、高速で超薄形の発熱体を製造できるのである。

【0039】この場合において、遊離水ないし含水ゲル中の水分の一部を基材及び／又は被覆材などの袋材に吸収させると、バリアー層が喪失し、しかも水分が包材に吸収されることによって発熱組成物が緻密で表面積が小さい状態から多孔質で表面積が大きな状態になる結果、空気との接触が良好になる。

【0040】しかしながら、発熱組成物層の厚みが800 μ m付近を超えると、発熱物質、例えば鉄粉も酸化されることにより水酸化鉄となり膨張するが、更に水分を失って微粉化して発熱物質粒子間の空隙に充填され、緻密になったり、又、一部は塩化物になって水に溶解し、体積が縮小するために十分な空気の供給経路が形成できなくなる結果、反応の継続性が不十分となって反応効率が低くなる場合がある。

【0041】〔発熱組成物の表層部の凹凸の説明〕本発

明に係る発熱体においては、このような弊害を一挙に解消するために、前述のクリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層封入されてなる発熱体において、包材の基材上に転写されたクリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に凹凸が形成されている点、に特徴を有する。

【0042】このようにクリーム状の発熱組成物の表層部の全面又はその一部に凹凸を形成すると、空気と発熱組成物との接触面積が増加し、発熱組成物の内部への空気供給が極めて良好になる結果、発熱反応が速やかに行われて発熱の開始が早くなったり、発熱組成物層の内部にも空気が供給されるので発熱反応効率が向上したり、長時間にわたって発熱反応が持続するのであり、発熱組成物と被覆材との間に空間が形成されるので、その空間に水分が入り込んで当該水分の浸み出しを防止し得る上、空間が断熱層としての機能を発現し、外気温の影響が少なく発熱が安定するのであり、加えて、発熱組成物層に溝や凹部が形成され、薄い部分が形成されるので、柔軟性で、高品質の発熱体を得られるのである。

【0043】本発明においては、クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸が、連続又は不連続のパターンからなる溝、穴又はこれらの組み合わせからなるものが挙げられる。

【0044】本発明において、これらの凹凸は、溝、穴又はこれらの組み合わせからなるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えばクリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸が、①格子状の溝によって連続的に交互に繰り返し形状されたもの、②碁盤目状の溝によって連続的に交互に繰り返し形成されたもの、③直線形状の溝が縞模様状に形成されたもの、④ウェーブ形状の溝が連続的に繰り返し形成されたもの、⑤略亀甲状の溝が連続的に繰り返し形成されたもの、円形、楕円形或いは三角形や多角形の凹部が所定間隔で多数形成されたもの、或いは⑥これらの組み合わせからなるものなど、任意の各種形状のものが挙げられる。このように所定間隔で一定のパターンを繰り返す凹凸模様を形成することによって、発熱体全体を均一に暖かくすることが可能となる。

【0045】勿論、この凹凸形状は不規則かつ不定形更に不連続状に形成されたものでも良いが、発熱組成物への空気の供給を均等にして発熱組成物の何れの箇所でも発熱温度を一定にすることが望ましく、このため、凹凸は規則的に繰り返し形成されたものが好ましい。

【0046】又、本発明において、凹凸の深さが、浅過ぎると、発熱組成物層内への空気の供給が不足し、所要の反応効率が得られなかったり、柔軟性が得られない虞れがあり、一方、凹凸が深過ぎると発熱組成物の絶対量が不足したり、長時間にわたる優れた発熱特性が得難くなったり、発熱組成物層が基材から剥離したりする虞れ

10

20

30

40

50

がある。

【0047】即ち、クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸が、当該発熱組成物層の層厚の $1/5 \sim 4/5$ の深さで形成されているものが望ましい。

【0048】つまり、本発明において、凹凸の深さとしては、クリーム状の発熱組成物の全層厚をA、凹凸の深さをBとすると、 $1/5 A < B < 4/5 A$ となるように調節するのが好ましく、前記Bが $1/5 A$ 以下であると浅すぎて凹凸を形成した効果が乏しく、一方、Bが $4/5 A$ を超えると発熱組成物の絶対量が不足したり、長時間にわたる優れた発熱特性を得難くなる。

【0049】本発明において、この凹凸を形成する手段としては、特に限定されるものではないが、後述するように高速で搬送される基材上にクリーム状の発熱組成物を転写しつつ、その表層部に凹凸を形成する必然性から、クリーム状の発熱組成物層の表層部における全面又はその一部に形成された凹凸がエンボスパターンロールにて形成され、しかもエンボスパターンロールの抜きを良好にするため、その凹凸のエンボス角が $90^\circ \sim 120^\circ$ の範囲内であることが望ましい。

【0050】〔シート状包材の説明〕本発明に係る発熱体においては、クリーム状の発熱組成物が、少なくとも一部が通気性を有するシート状包材に積層、封入される。

【0051】このシート状包材は、クリーム状の発熱組成物をその一方の面において担持させる基材と、クリーム状の発熱組成物の他方の面を覆う被覆材とからなり、この基材及び被覆材としては、フィルム状ないしシート状のものであれば特に限定されるものではないが、吸水性を持った包材が望ましい。

【0052】又、基材及び被覆材としては、これらの素材自体が吸水性を有しない場合、これらの素材に吸水剤の粘性水溶液を含浸、吹き付け、練り込み、印刷又はコーティング等の塗工などによって積層、乾燥したり、吸水剤を圧着や練り込み等によって含有、担持させて、基材及び被覆材つまり包材に吸水性を付与したものが望ましい。

【0053】本発明においては、包材、つまり基材と被覆材のうち少なくとも被覆材、つまりクリーム状の発熱組成物の凹凸面側を覆うフィルムないしシートの一部又は全部が、通気性を有することが必要である。

【0054】ところで、吸水性を持った包材としては、素材自体が吸水性を有するものの他、合成樹脂製の包材のように素材自体は水分を吸収しないが形成された微細孔や繊維間の隙間に水分が吸着されるものも含むのであり、要は、結果として吸水性を有するものであれば特に限定されるものではない。

【0055】具体的には、例えば吸水性を有する発泡フィルム・シート（吸水性発泡ポリウレタン等の発泡体）

や紙類、吸水性を有する繊維で形成された不織布や織布、或いは吸水性を有する繊維を含む不織布や織布、又は吸水性の多孔質フィルム・シートなどの吸水材の他、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、不織布、織布又は多孔質フィルム・シートに、吸水材を含有、含浸、練り込み、転写又は担持させて吸水性を付与しないし増大させたり、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布又は多孔質フィルム・シートに、発熱組成物の平面形状に切断した吸水性の発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布又は多孔質フィルム・シート等の吸水性素材がクリーム状の発熱組成物の片面又は両面に当てがって吸水性が付与されたものが挙げられる。

【0056】特に、本発明においては、基材上にクリーム状の発熱組成物を積層し、更にこの発熱組成物を被覆材で被覆するにあたり、フィルム状ないしシート状の吸水材を発熱組成物の積層形状に切断したもの、特に吸紙やティッシュペーパーなどの家庭用薄葉紙等、吸水性の高いフィルム又はシートを発熱組成物の積層形状に切断したものをを用い、これを前記発熱組成物の片面に載置したり、或いはこれで発熱組成物の両面を挟み、次いで、被覆材で封着してもよいのである。

【0057】なお、本発明においては、特に、基材及び／又は被覆材における発熱組成物との接触箇所のみに吸水層が形成され、発熱組成物の周縁部には吸水層が形成されていないものが、発熱組成物の周縁部において、基材と被覆材とを粘着又は熱接着或いは熱融着し易くなるので望ましい。

【0058】本発明においては、基材及び／又は被覆材の表面の凹凸及び／又は吸水層に発熱組成物の全部又は一部を埋設ないし接合し、これによって、発熱組成物の移動、片寄りを一層防止するのが望ましい。

【0059】このように発熱組成物が袋体内が移動することが防止されるので、発熱組成物が偏って発熱温度がばらついたり異常に高い温度に発熱することを防止できる。

【0060】ところで、前記吸水層としては吸水性ポリマー及び／又は増粘剤で形成された層、或いは前述のフィルム状ないしシート状の吸水材が挙げられる。

【0061】この場合において、積層とはヒートセット、接着、粘着、ラミネーションなどによって層どうしが全面的に或いは部分的に接合されていたり、或いは各層が単に重ね合わされ、例えば周縁部や中央部などの局部で層どうしがヒートシール、ホットメルト系接着剤或いは粘着剤などで接合されていることをいう。

【0062】本発明においては、発熱組成物がクリーム状に形成されているから、この発熱組成物を高速の印刷やコーティング等によって積層できるのであり、基材上に転写、印刷、離型処理した版の深いグラビア印刷、吹き付け又はコーティング等によって積層することによ

10

20

30

40

50

て、基材の送り速度が高速で、しかも厚みを均一にして積層させることが可能になる。

【0063】この場合、クリーム状の発熱組成物を基材上における少なくとも1箇所の所定領域に高精度に且つ均一に積層し、しかも全体にわたって均一に膜厚を例えば0.1~1.5mm程度、好ましくは0.5~2mm程度の超薄形の発熱体を製造することができる。

【0064】次いで、基材上に積層したクリーム状の発熱組成物の表面に、エンボスパターンロールで、各種凹凸模様のパターンが形成される。

【0065】これに続いて、クリーム状の発熱組成物の上からロールフィルム状又はロールシート状の被覆材を被せ、基材と被覆材とを発熱組成物を介して貼り合わせる。つまりクリーム状の発熱組成物が粘着剤と同様の役割を果たすのである。勿論、品質及び信頼性を一層向上するために、基材と被覆材とを、クリーム状の発熱組成物の周囲部において、粘着、熱着又は熱融着によって封着するのが望ましい。

【0066】前記の基材と被覆材の厚さとしては、用途によって大きく異なり、特に限定されるものではない。具体的には、足用や行火用の場合、10~5000μm、人体に直接貼り付けて使用する場合、10~500μm程度、特に12~250μmとすることが更に好ましく、一般的には、10~2500μm、特に12~1000μmとするのが好ましい。

【0067】基材と被覆材の膜厚が10μm未満の場合には、必要な機械的強度を得られなくなる上、膜厚を均一にすることが困難になる虞れがあるので好ましくない。

【0068】一方、基材と被覆材の厚さが5000μmを超える場合にはスポンジ等の発泡体であっても柔軟性が低下して体表面へのなじみ性が著しく低下すると共に、体表面の変形や伸縮に対する追従性が低下する上、こわこわして風合いが悪くなり、又、発熱体全体の厚さが厚くなるので、生産性に悪影響を与える虞れがあるので好ましくない。

【0069】従って、特に基材と被覆材の厚さを10~2500μmの範囲、特に12~1000μmの範囲とすると、所要の機械的強度が得られると共に、所要の柔軟性が得られるので望ましい。

【0070】積層型の基材や被覆材としては従来の発熱体に用いられるものが挙げられるが、包材において、クリーム状の発熱組成物層の表層部における凹凸側の被覆材が少なくとも通気性を有することが必要である。

【0071】この被覆材は、その通気性が、発熱組成物の反応速度ないし発熱温度の制御に大きな影響を与えるので、効果的な温熱効果を得ると共に、低温火傷を防止して安全性を確保するために、通気性を管理することが望ましい。又、この通気性を高精度に管理するためには透湿度でフィルム又はシートの通気性を管理することが

好ましく、用途により異なるが、具体的には、一般に透湿度がリッシー法(Lyssy法 L80-40000 H型)で50~10,000g/m²・24hrの範囲内にすべきであり、特に200~6,000g/m²・24hrの範囲内にすることが好ましい。

【0072】又、被覆材が複数層の通気性フィルムないしシートからなる場合においても、全体としての透湿度がリッシー法(Lyssy法)で50~10,000g/m²・24hrの範囲にすることが好ましい。

10 【0073】この透湿度が、50g/m²・24hr未満では空気の流入量が乏しく、発熱量が少なくなり、十分な温熱効果が得られないので好ましくなく、一方、10,000g/m²・24hrを超えると発熱温度が高くなって安全性に問題が生じたり、発熱時間が短くなる虞れが生じるので好ましくない。従って、通気性フィルムの透湿度を100~1,000g/m²・24hrの範囲にすることによって、安全で十分な温熱効果を長時間にわたって得られるので、特に好ましい。

【0074】ところで、リッシー法(Lyssy法)とは世界各国の工業規格に準拠した方法であり、例えばJIS Z208では、温度40℃、相对湿度差90%RHに保つように定められているので、本装置では、100%相対湿度の状態にある下部チャンバーと、高感度の湿度センサーを設置した上部チャンバーの相対湿度を10%RH(100%-90%)に保つようにし、これを中心にして、約±1%の幅(ΔRH)即ち約9%から約11%に湿度が増加するのに必要な時間(数秒)を測定し、予め透過度既知の標準サンプルを用いて同じ条件で行ったキャリブレーションの結果と比較することにより透過度を求める方式である。

30 【0075】本発明においては、気密性の外袋材に封入するまでの任意の時点で、基材の露出面の少なくとも一部に粘着剤層が形成されているのが好ましく、この粘着剤層を介して発熱体を直接に体表面や着衣更に敷き布団に貼着、固定できるので望ましい。

【0076】この粘着剤層の厚さとしては発熱体の用途によって異なり、特に限定されるものではないが、5~1000μm、特に、10~500μm、更に好ましくは15~250μmとするのが好ましく、粘着剤層の厚さが、5μm未満にあると所要の粘着力が得られなくなる虞れがあり、一方、1000μmを超えると嵩張って使用感が悪くなるばかりでなく、経済性が悪くなるので好ましくない。

【0077】本発明で用いられるホットメルト型高分子物質としては、具体的には、例えばA-B-A型ブロック共重合体、飽和ポリエステル系高分子物質、ポリアミド系高分子物質、アクリル系高分子物質、ウレタン系高分子物質、ポリオレフィン系高分子物質又はポリオレフィン系共重合体或いはこれらの変性体、若しくはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0078】この変体性とは、ホットメルト型高分子物質の成分の一部を他の成分に置き換えてホットメルト型高分子物質の性質、例えばホットメルト型高分子物質の粘着性の改善や安定性等を変えたものをいう。

【0079】ところで、本発明に係る発熱体は、基本的には、たとえば平成8年6月17日付け出願の特願平8-177404号（平成7年7月8日付け出願の特願平7-196035号の国内優先）の明細書に記載されている方法で製造される。

【0080】しかしながら、本発明においては、前述のクリーム状の発熱組成物が基材3上面に積層された後、このクリーム状の発熱組成物の表層部に、例えばエンボスパターンロールで凹凸が形成され、更にその上から被覆材が当該発熱組成物2の凹凸面側と接触するように積層される工程が必須となる。

【0081】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を添付図面に基つて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0082】本発明の第1実施例に係る発熱体は、図1の断面模式図に示すように、縦130mm、横95mmの長方形の偏平な包材10内にクリーム状の発熱組成物2を封入、積層したものであり、前記包材10は、この場合、非通気性の基材3と、通気性を有する被覆材4とからなり、しかも、前記基材3の露出面には厚さ100μmの粘着剤層5が形成されている。尚、7は粘着剤層5の露出面を被覆する剥離紙である。

【0083】前記基材3としては、十分な柔軟性が得られるように厚さ40μmのポリエチレン製フィルム3bの片面に、坪量40g/m²のポリエステル・レーヨン不織布（ユニテック株式会社製 商品名ソフロンE RP-40 ポリエステル/レーヨン=50重量%/50重量%）3aを積層したものをを用いた。

【0084】又、前記被覆材4は機械的強度を高めると共に十分な柔軟性が得られるようにするため、例えば厚さ100μmのポリエチレン製多孔質フィルム4aの片面に厚さ150μmのポリプロピレン製不織布4bを積層したものをを用いている。

【0085】なお、この被覆材4の透湿度はリッシー法で450g/m²・24hrとなるように調整してある。

【0086】ところで、後述のクリーム状の発熱組成物2を、基材3におけるポリエステル・レーヨン不織布3a上面に積層した後、このクリーム状の発熱組成物の表層部にエンボスパターンロールで凹凸が形成され、更にその上から被覆材4をそのポリエチレン製多孔質フィルム4bがクリーム状の発熱組成物2の凹凸面側と接触するように積層してなる。

【0087】更に、前記粘着剤層5は下着又は外皮に貼着するためのものであり、この粘着剤層5はスチレン-

イソプレン-スチレンブロック共重合体系の粘着剤で形成されている。

【0088】前記クリーム状の発熱組成物2は、以下の方法で製造したものである。即ち、有効成分である鉄粉（同和製鉄社製 DKP）100重量部に対し、炭素成分としての活性炭（ノリット社製 SA-Super）7.0重量部、金属の塩化物として食塩（塩化ナトリウム）5.0重量部、増粘剤としてCMC（第一工業製薬社製 商品名 セロゲンEP）1.4重量部及びpH調整剤としてトリポリリン酸ナトリウム0.2重量部を混合し、更に前記鉄粉100重量部に対し水40重量部を加えてクリーム状に調整したものである。

【0089】つまり、活性炭、増粘剤、pH調整剤、食塩及び鉄粉の順で、しかも前記配合割合でミキサー（ダルトン社製 5DMr型 容量 5リットル）に投入し、1分間攪拌した後、更に攪拌しながら水を投入し、10分間混練を行う。

【0090】その後、ブレード、容器内の付着物を清掃し、再度、20分間混練を行い、粘度測定及び比重測定を行い、水分調整を行う。水分量は、鉄粉（同和製鉄社製DKP）100重量部に対し、40重量であった。尚、ブレードの回転数はスタートから終了まで63rpmで行った。

【0091】この発熱組成物2はクリーム状で表面積が著しく小さく、空気との接触面積が制限される上、遊離水ないし含水ゲルが鉄粉と空気との接触を抑制することによって、単位時間当たりの酸化反応が著しく制限される結果、当該発熱組成物3の上からフィルム状或いはシート状の被覆材4が積層され、発熱体1が得られるまでの間の酸化反応が殆ど阻止されるのである。

【0092】このように発熱組成物2がクリーム状の粘稠体に形成されているから、スクリーン印刷によって、基材3上面に積層することが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えと共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できるようになり、しかも、その積層後、クリーム状の発熱組成物の表層部にエンボスパターンロールで凹凸を形成した後、その上から被覆材4を被覆すると、クリーム状の発熱組成物2の結合力によって、当該発熱組成物2が包材10内で移動することが防止されるようになる。又、このようにクリーム状の発熱組成物2の膜厚を薄くすることにより、発熱体を超薄形にすることができる。

【0093】この実施例では、幅140mmのロールフィルム状被覆材4を毎分10mの速度で水平に送りながら、そのポリプロピレン製不織布4b上面が基材3上のクリーム状の発熱組成物2の凹凸面側と接触するように積層し、引き続いてその印刷領域の外周部Sをヒートシールによって封着し、幅方向のヒートシール領域の中央で次々に裁断することにより、各発熱体1の周囲のシール幅が7mmで、しかも超薄形の発熱体1を製造した。

【0094】なお裁断された各発熱体1は、引き続いて包装工程に送り込まれ、図示しない気密性を有する外袋内に封入される。

【0095】本発明においては、クリーム状の発熱組成物2が基材上面にスクリーン印刷され、次いで、当該発熱組成物の表層部にエンボスパターンロールで凹凸を形成した後、その上から被覆材4を被せ、この基材3と被覆材4からなる包材10にクリーム状の発熱組成物2がスクリーン印刷されてから外袋に封入されるまでの時間は短時間でありこの間に発熱反応が可能になる程度に、

クリーム状の発熱組成物2の水分が包材10に吸収されることは殆どないから、発熱反応が殆ど生じないのである。

【0096】従って、製造工程におけるクリーム状の発熱組成物2の発熱が起こる虞れは殆どなく、発熱反応によるロスや、クリーム状の発熱組成物2の品質低下が生じる虞れは全くない。

【0097】又、外袋に封入した後、24時間経過してから外袋を破って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1～2分間程度で発熱温度が約38℃まで

昇温し、以後38～41℃で8、5時間以上にわたって発熱した。その使用中、発熱組成物2は包材10内で移動することなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0098】この場合、発熱温度が安定し、温度のバラツキが認められず、信頼性が著しく高いことが認められたが、その理由としては以下のものが挙げられる。

【0099】すなわち、本発明において、クリーム状の発熱組成物2の表層部に凹凸を形成することによって、空気と発熱組成物との接触面積が拡大し、クリーム状の発熱組成物層2内部まで空気の接触が至極良好になり、その結果、長時間にわたって発熱反応が持続したものと

解される。

【0100】図2～図11はクリーム状の発熱組成物2の表層部に形成された凹凸模様を例示するものであり、以下の各図において、発熱組成物2、その凸部に2a、凹部に2b、凸部2aの上面に2c、基材に3の符号をそれぞれ付している。

【0101】図2は、基材3上に積層したクリーム状の発熱組成物2の凹凸形状が細かな正方形の格子状に連続的に交互に繰り返し形成されたものを示す平面図であり、図3はその断面形状である。

【0102】図4は、基材3上に積層したクリーム状の発熱組成物2の凹凸形状が細かな長方形の格子状に連続的に交互に繰り返し形成されたものを示す平面図であり、図5はその断面形状である。

【0103】図6は基材3上に積層したクリーム状の発熱組成物2の凹凸形状が所定間隔の細幅の直線形状であってこれらが連続的に交互に繰り返し形成された縞模様状のものを示す平面図であり、図7はその断面形状であ

る。

【0104】図8は基材3上に積層したクリーム状の発熱組成物2の凹凸形状が略亀甲状を形成する溝と微穴で形成されかつこれら凹凸が連続的に繰り返して形成されたものを示す平面図であり、図9はその断面形状である。

【0105】図10は基材3上に担持させた発熱組成物2の凹凸形状が正方形と穴とからなる凹部が連続的に繰り返されて形成されたものを示した図であり、図11はその断面形状である。

【0106】このような各形状に形成されたクリーム状の発熱組成物2は、図14に示すように、当該発熱組成物の層厚Aとし、凹凸の深さをBとすると、前述の理由により、 $1/5A < B < 4/5A$ となるようにした。

【0107】この実施例において、凹凸を形成する手段としては、図示しないエンボスパターンロールで形成する手段を用いた。なお、形成された凹凸の上端部2cは、上述したように、発熱組成物2の凹凸形状を安定させるために、包材10内における空気量を一定にして安定した発熱反応が得られるように、また包材10内と発熱組成物2とを粘着させて発熱組成物2の片寄りを防ぐためにも、平坦面であることが好ましい。

【0108】このため、図13及び図14に示すように、発熱組成物2の上端部2cを平坦面して、しかもエンボス角 α が90度～120度の範囲内となるようにしてある。

【0109】前記実施例のものと凹凸を形成しないもの(両者共に発熱組成物の転写量 2000 g/m^2 、厚さ $800\text{ }\mu\text{m}$ と同一にした)とを発熱特性を調査した所、凹凸を形成した実施例のものの方が、発熱体の品質のバラツキが無くなる上、一層長時間に亘って優れた発熱特性が得られることが認められた。

【0110】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係る発熱体においては、前記構成を有し、基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の表層部の全面又はその一部に凹凸を形成すると、空気と発熱組成物との接触面積が増加し、発熱組成物の内部への空気供給が極めて良好になる結果、発熱反応が速やかに行われて発熱の開始が早くなったり、発熱組成物層の内部にも空気が供給されるので発熱反応効率が向上したり、長時間にわたって発熱反応が持続するのであり、発熱組成物と被覆材との間に空間が形成されるので、その空間に水分が入り込んで当該水分の浸み出しを防止し得る上、空間が断熱層としての機能を発現し、外気温の影響が少なく発熱が安定するのであり、加えて、発熱組成物層に溝や凹部が形成され、薄い部分が形成されるので、柔軟性で、高品質の発熱体 が得られる効果を奏するのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る発熱体の断面模式図である。

【図2】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の表層部に凹凸模様が細かな正方形の格子状に連続的に交互に繰り返して形成されたものを示す平面図である。

【図3】その断面図である。

【図4】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の凹凸模様が細かな長方形の格子状に連続的に交互に繰り返して形成されたものを示す平面図である。

【図5】同じくその断面図である。

【図6】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の凹凸形状が細幅の直線形状の縞模様であって、これらが連続的に交互に繰り返して形成されたものを示す平面図である。

【図7】同じくその断面図である。

【図8】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の凹凸模様が略亀甲状を形成する溝と微穴で形成され、かつこれらの凹凸模様が連続的に繰り返して形成されたものを示す平面図である。

【図9】同じくその断面図である。

【図10】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の凹凸模様が正方形と穴と*

*からなる凹部が連続的に繰り返されて形成されたものを示す図である。

【図11】同じくその断面図である。

【図12】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物の深さとエンボス角とを示す断面模式図である。

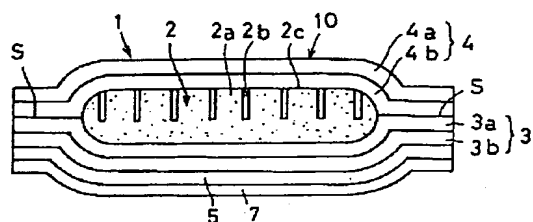
【図13】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物のエンボス角を示す断面模式図である。

10 【図14】フィルム状ないしシート状の基材上に積層されたクリーム状の発熱組成物のエンボス角の他例を示す断面模式図である。

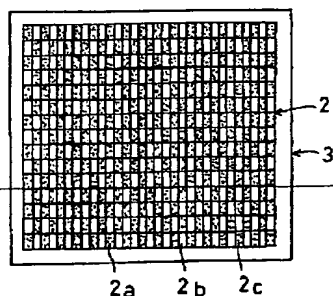
【符号の説明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 発熱体 |
| 2 | 発熱組成物 |
| 2a | 凸部 |
| 2b | 凹部 |
| 2c | 凸部の上面 |
| 3 | 基材 |
| 4 | 被覆材 |
| 5 | 粘着剤層 |
| 7 | 剥離紙 |

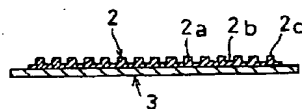
【図1】



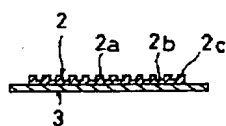
【図4】



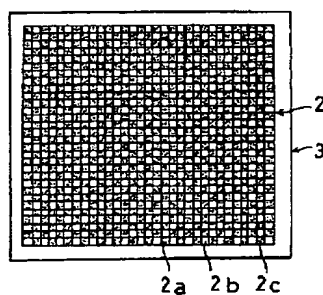
【図5】



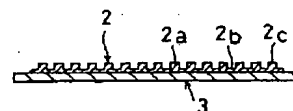
【図7】



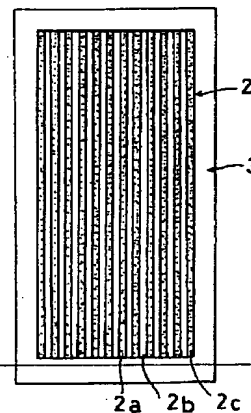
【図2】



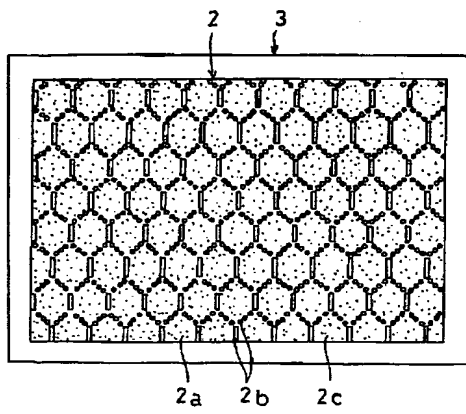
【図3】



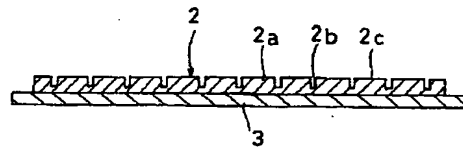
【図6】



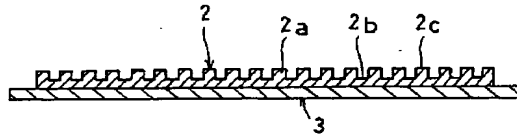
【図8】



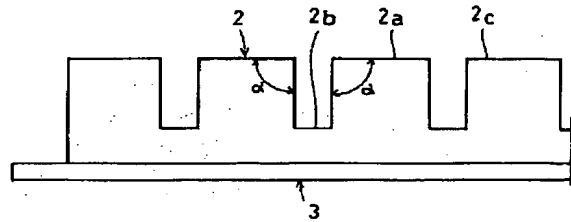
【図9】



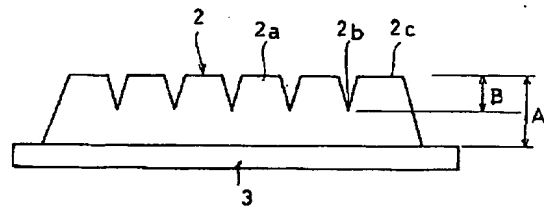
【図11】



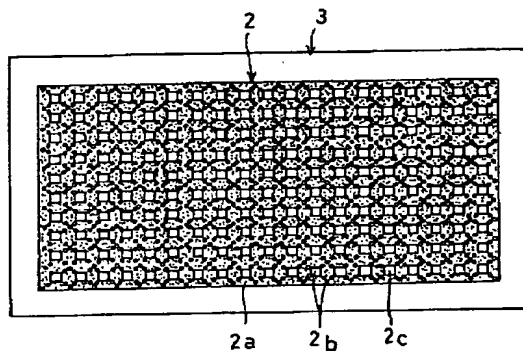
【図12】



【図14】



【図10】



【図13】

